

4/7/3 (Item 3 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008854396

WPI Acc No: 1991-358417/ 199149

New 1-halo-4,6,10-hexadecatriene(s), for insect sex pheromone - prepd. by  
reacting phosphonium salt with base and wittig reacting with  
6-halo-2-hexen-1-al, for 4,6,10-hexadecatrienyl acetate

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 3240752	A	19911028	JP 9035529	A	19900216	199149 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

JP 2693615	B2	19971224	JP 9035529	A	19900216	199805
------------	----	----------	------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 9035529 A 19900216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2693615	B2	6	C07C-021/215	Previous Publ. patent JP 3240752
------------	----	---	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 3240752 A

1-Halo-4,6,10-hexadecatriene(s) of formula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{X}$  (I) is new. X is halogen. Pref. prepn. of (I) comprises reacting phosphonium salt(s)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{PR}_3\text{X}$  (II) with base and Wittig reacting reaction prod. with 6-halo-2-hexen-1-al:  $\text{OHCCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{X}$  (III). R is a 1-10C alkyl. Prepn. of 4,6,10-hexadecatrienyl acetate (IV) comprises heating (I) with acetic acid alkali metal salt(s):  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  (V). Pref. (II), prepd. by reacting 1-halo-4-decene with 0.1-1.1 mol-fold phosphine ( $\text{PR}_3$ ), is treated with 0.8-1.1 equiv.-fold base (pref. n-butyl lithium, potassium tert-butoxide or methyl-sulphinyl carbanion) at minus 10 deg.C to plus 20 deg.C, then obtd. matter is reacted with (III) (JP87227537) at minus 40 deg.C to plus 30 deg.C for 0.5-2 hrs. to give (I).

USE/ADVANTAGE - Useful as material of (V), sex pheromone of cocoa pod borer moth. (I) is prepd. more economically than prior arts, so (V) is also prepd. more readily.

Dwg.0/0

Derwent Class: C03

International Patent Class (Main): C07C-021/215

International Patent Class (Additional): C07C-017/263; C07C-017/28;  
C07C-021/21; C07C-069/14; C07C-069/145

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-240752

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 C 69/145  
17/28  
21/215

識別記号

庁内整理番号

8018-4H

8619-4H

④ 公開 平成3年(1991)10月28日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑥ 発明の名称 1-ハロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン化合物およびその製造方法

⑪ 特 願 平2-35529

⑫ 出 願 平2(1990)2月16日

⑬ 発 明 者 福 本 毅 彦 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑭ 発 明 者 山 本 昭 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑮ 発 明 者 大 島 光 芳 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑯ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

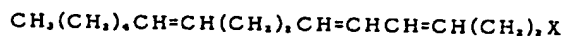
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

1-ハロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン化合物  
およびその製造方法

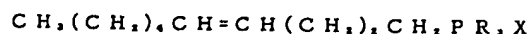
## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式

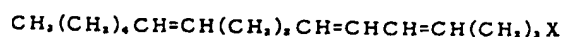


(式中Xはハロゲン原子である)で示される1-  
ハロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン。

## 2. 一般式

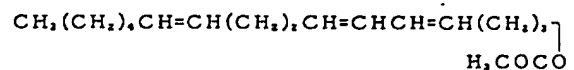


(式中Rは芳香族基または炭素原子数1~10のアルキル基、Xはハロゲン原子である)で示されるホスホニウム塩を塩基と反応させた後、一般式  
 $\text{OHCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{X}$  (式中Xはハロゲン原子である)で示される6-ハロ-2-ヘキセン-1-  
 アルとウィッティヒ反応させることを特徴とする一般式



(式中Xはハロゲン原子である)で示される1-  
ハロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンの製造方法。

3. 請求項1記載の1-ハロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンを、酢酸アルカリ金属化合物と加熱反応させることを特徴とする一般式



で示される4, 6, 10-ヘキサデカトリエニルアセテートの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ココアポッドボーラーモスの性フェロモン：4, 6, 10-ヘキサデカトリエニルアセテートの製造に有用な、文献未載の新規化合物：1-ハロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンとその製造方法に関するものである。

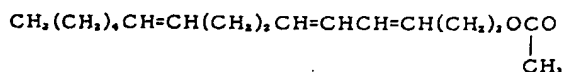
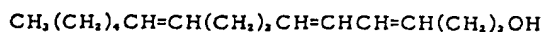
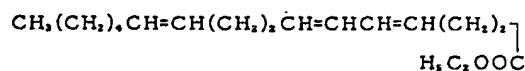
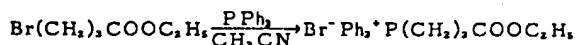
(従来の技術)

オレフィン系不飽和化合物の合成にウィッティヒ(Wittig)反応が有効な手段であることはよく知られている。ところが、昆虫の性フェロモンに見

られる3個以上の不飽和結合を有するアルコール、アルデヒドまたはアセテートのエステル類の合成では、ウィッティヒ反応後においても、その中間生成物の末端に水酸基、ハロゲン原子などの活性基が残されていなければならない。それにはウィッティヒ反応を行うためのオキシ基とホスホラニリデン基のどちらかを、水酸基またはそのエーテル結合で保護した形にするのが普通である。しかし、この方法では水酸基の保護、脱保護のための工程数が増加すること、また高価で特殊な試薬を必要とするなどの欠点があり、工業的に必ずしも有利な方法とはいえない。これは本発明が目的とするココアポッドボラーモス(Cocoa pod borer moth; *Conopomorpha cramerella*)の性フェロモンである、4,6,10-ヘキサデカトリエニルアセテートの合成においても同様であり、これまでにP. S. Beevorらは水酸基をテトラヒドロピラニルエーテルの形で保護したアルデヒドを用いて合成を行っている [Journal of Chemical Ecology 12(1)] (1986)]。

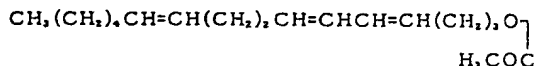
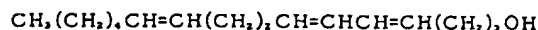
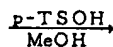
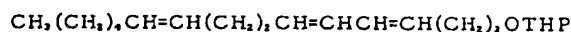
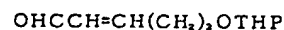
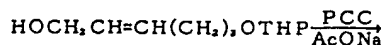
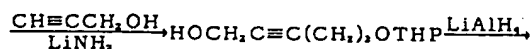
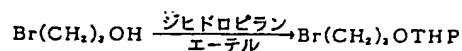
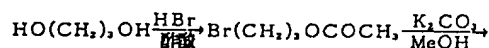
ら工程が長く煩雑であり、また工程の都合上後処理の厄介なクロム化合物を使用しなければならず、工業的に満足できるものではない。

また、前記 P. S. Beevorらは $\omega$ -ハロ-ブタン酸エチルエステルを原料としたウィッティヒ反応による合成を提案しているが、これも還元工程が必要となり、 $\text{LiAlH}_4$ という高価な試薬を用いなければならないという欠点がある。



(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、ココアポッドボラーモスの



PCC: 塩化クロム酸ピリジン

THP: 2-テトラヒドロピラニル

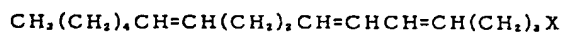
p-TSOH: p-トルエンスルホン酸

この方法もウィッティヒ反応に用いるアルデヒドの合成において、その水酸基の保護の必要性が

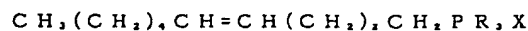
性フェロモンである、4,6,10-ヘキサデカトリエニルアセテートを、文献未載の新規化合物: 1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンを経て、有利に製造する方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明による新規化合物、1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンは、一般式

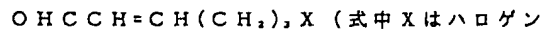


(式中Xはハロゲン原子である)で示されるもので、一般式



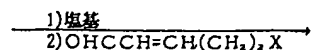
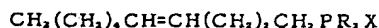
(式中Rは芳香族基または炭素原子数1~10のアルキル基、Xはハロゲン原子である)で示される

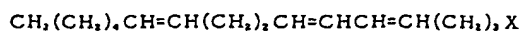
ホスホニウム塩を塩基と反応させた後、一般式



(式中Xはハロゲン原子である)で示される6-ハロ-2-ヘキセン-1-

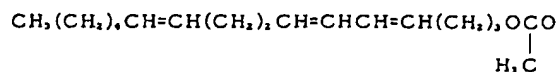
オールとウィッティヒ反応させて得られるものである。





(式中Xはハロゲン原子)

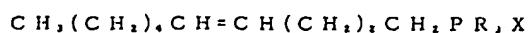
また、この1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンは、酢酸アルカリ金属化合物類の存在下、加熱反応させることにより、ココアポッドボラーモスの性フェロモンである、一般式



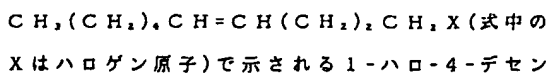
で示される4,6,10-ヘキサデカトリエニルアセテートとすることができる。

以下、本発明の詳細を説明する。

上記の本発明による新規化合物、1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンの製造に際し、出発原料として用いられる一般式



(式中Rは芳香族基または炭素原子数1~10のアルキル基、Xはハロゲン原子である)で示されるホスホニウム塩は、一般式



なお、1-ハロ-4-デセンの幾何構造に関しては、シス体、トランス体とも本方法により相当するホスホニウム塩を得ることができ、反応中の異性化は認められなかった。

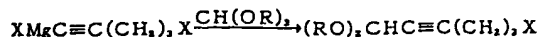
このホスホニウム塩は、これ1モルに対し500~1500mlの割合の溶媒を加えて溶解した後、さらに塩基を加えてホスホラニリデン化を行う。このときの溶媒としてはTHF、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、トルエン、ベンゼン、DMSO、DMFなどが用いられるが、これらの内ではTHFまたはこれと他の溶媒との混合液をホスホニウム塩1モルに対し800~1200mlの割合で用いるのが好ましい。一方、塩基としてはn-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどのアルカリ有機金属類、カリウムtert-ブトキシド、ナトリウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート、DMSOとNaHとから調製されるメチルスルフィニルカルバニオン、ナトリウムアミドなどを挙げることができるが、これらの内ではn-ブチルリチウム、カリウムtert-ブトキシドまたは

化合物と一般式PR<sub>2</sub>で示されるホスフィン類とを各種溶媒中で加熱反応することによって得ることができる。

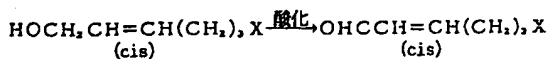
この1-ハロ-4-デセン化合物としては、1-ヨード-4-デセン、1-ブロモ-4-デセン、1-クロロ-4-デセンが例示され、またホスフィン類にはトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスフィンなどが挙げられる。溶媒にはトルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類やテトラヒドロフラン(以下THFとする)、アセトニトリルなどを使用することができる。この反応系に微量の炭酸カリウムを添加すると、反応速度が増大する。反応温度は溶媒の沸点により異なるが、一般には60~120℃、好ましくは70~80℃で行われる。反応は1-ハロ-4-デセンに対し、0.9~1.1倍当量のホスフィン類および1モル当り300~1000mlの溶媒を用いてN<sub>2</sub>またはアルゴンガスの存在下、3~20時間攪拌させて行われる。反応後、減圧下に溶媒を除去すれば相当するホスホニウム塩が得られる。

メチルスルフィニルカルバニオンを、ホスホニウム塩に対し0.8~1.1倍当量加えて行うのが好ましい。この反応は温度-40~40℃、好ましくは-10~20℃で、30分~2時間、N<sub>2</sub>またはアルゴンガスの雰囲気下、攪拌しながら行われる。

次に、得られたホスホラニリデン化合物に、一般式:  $\text{OHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{X}$  (式中Xはハロゲン原子である)で示される6-ハロ-2-ヘキセン-1-オールを反応させてウィッティヒ反応を完結させる。ここで用いられる6-ハロ-2-ヘキセン-1-オールは、本出願人による特開昭63-227537号公報(ω-置換-(E)-2-アルケン-1-オールの製造方法)に開示されている方法にしたがって、5-ハロ-1-ペンチニルマグネシウムクロリドとオルソギ酸アルキルエステルとの反応により6-ハロ-2-ヘキシ-1-オールジアシルアセタールとし、その水素添加、次の加水分解によりトランス体を得ることができ、またシス体は6-ハロ-(Z)-2-ヘキセン-1-オールを酸化することにより得ることができる。


$$\xrightarrow[2) \text{加水分解}]{1) \text{水素添加}} \text{OHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{X}$$

(trans)

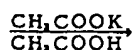
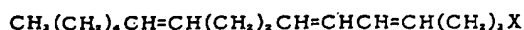


このウィッティヒ反応は、上記ホスホラニリデン化合物に6-ハロ-2-ヘキセン-1-アルを、ホスホニウム塩に対し0.8~1.1倍当量加えて行えばよい。反応は温度-40~30℃で、30分~2時間であるが、ホスホラニリデン化合物特有の暗赤色が消失するまでアルデヒドを滴下すればよい。

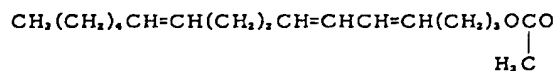
(Z)-4-デセニトリフェニルホスホニウムヨ  
ーダイドと6-クロロ-(E)-2-ヘキシ-1-ア-  
ルとのウィッティヒ反応における、シス/トラ  
ンスの選択性は次表の通りでシス体が優位に生成  
される。

反応後、溶媒を除去して純水、*n*-ヘキサンを加え、副生するホスフィンオキシドを除去して蒸留すると、文献未載の新規化合物である1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンが収率良く得られる。この単離方法は蒸留のほか一般的なカラムクロマト法、分取液体クロマト法、分取ガスクロマト法などの方法が適用可能である。

このようにして得られた1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンは、次に酢酸アルカリ金属化合物類と共に加熱下反応させれば、ココアポッドボラーモスの性フェロモンである、4,6,10-ヘキサデカトリエニルアセテートに効率良く変換することができ、さらにエステル加水分解により4,6,10-ヘキサデカトリエン-1-オールに変換することもできる。例えば、1-クロロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンを酢酸カリウム、氷酢酸と共に加熱反応させると、収率91.5%で4,6,10-ヘキサデカトリエニルアセテートが得られる。



溶媒の種類	塩基の種類	ホスホラニリデン化		オレフィン化		選択性 (%) (シス/トランス比)
		温度(℃)	時間(分)	温度(℃)	時間(分)	
I H F	t-BuOK	10	40	10~25	40	87/13
"	"	-10	"	-30~-20	"	81/19
エーテル	n-ブチル リチウム	10	"	0~20	"	71/29
"	"	-20	"	-30~-10	"	68/32



(实 施 例)

以下、本発明の具体的な実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

### 实施例 1.

1-クロロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンの合成:

(Z)-4-デセニルトリフェニルホスホニウム  
 オーダイド680 g (1.29モル)と THF 1280 mlとを反  
 応器に入れ、N<sub>2</sub>雰囲気下、カリウムtert-ブトキ  
 シド122 g (1.09モル)を 10~15℃で加え、30分間  
 攪拌した。ついで、6-クロロ-(E)-2-ヘキセン-  
 1-オール150 g (1.13モル)を25℃を超えないよう  
 に滴下し、終了後20~25℃で1時間攪拌した。反  
 応後減圧にしてTHFを除去した後、n-ヘキサ  
 ン500 gを加えて 晶出するトリフェニルホスフィ  
 ンオキシドをろ過により除去し、その有機層のn-  
 ヘキサンを減圧により除去した。残渣を減圧下に  
 蒸留したところ、220 gの淡黄色液体が得られた  
 (沸点155~165℃/1.5 mmHg)。これについてIR、

NMRおよびGC-M S分析をしたところ、その主成分は1-クロロ-E, Z, Z-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンであり、このほかに12%の4E, 6E, 10Z体および他の微量の幾何異性体が合計3%混在していることが判った。

・MS(m/z : スペクトル強度比)

254<sup>\*</sup>(17), 218(5), 197(8), 183(12), 177(0),  
143<sup>\*</sup>(100), 107(57), 91(34), 81(29), 79(64),  
69(26), 67(45), 55(29), 41(45), 39(14), 29  
(17), 27(12).

( \* 印のピークは塩素<sup>35</sup>Clの同位体元素ピークを伴う)

・NMR δ : ppm

0.9(3H, t), 1.1~1.5(6H, m), 1.73~2.30(10H, m),  
3.43(2H, t), 5.25(2H, t), 5.00~6.45(4H, m).

・IR  $\text{cm}^{-1}$  (neat)

3005, 2960, 2930, 2850, 1650, 1470, 1450,  
1320, 1125, 990, 950, 720.

#### 実施例2.

(1) 1-クロロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンを原料とする場合

実施例1で得られた1-クロロ-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン220gと無水酢酸カリ480gと氷酢酸480gとを反応器に入れ、N<sub>2</sub>雰囲気下140~145℃で6時間攪拌した。反応後、純水 600mlを加えて分液し、その有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水して蒸留したところ、220gの淡黄色透明液体が得られた(沸点160~172℃/1 mmHg)。これについてNMRおよびGC-M S分析をしたところ、その主成分(82%)はE, Z, Z-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン-1-イルアセテートであり、このほかに12%のE, E, Z体と3%の他の幾何異性体を含んでいた。主成分のMSデータは次の通りである。

・MS(m/z : スペクトル強度比)

278(4), 218(3), 163(1), 162(2), 161(1),  
150(2), 148(1), 147(3), 136(1), 134(1),  
133(3), 121(2), 120(1), 119(3), 108(9),  
107(100), 106(4), 105(6), 93(5), 92(5), 91  
(27), 81(9), 80(23), 79(99), 78(3), 77(11),

1-ブromo-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンの合成:

6-クロロ-(E)-2-ヘキセン-1-オール 150g  
(1.13モル)の代わりに6-ブromo-(E)-2-ヘキセン-1-オール 200g (1.13モル)を用いたほかは、実施例1と全く同様の操作を行ったところ、186gの黄色液体が得られた(沸点185~191℃/1.5 mmHg)。これについてGC-M S分析をしたところ、その主成分は1-ブromo-E, Z, Z-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンであり、また14%の4E, 6E, 10Z体および他の微量の幾何異性体が合計3%混在していることが判った。

・MS(m/z : スペクトル強度比)

298<sup>\*</sup>(20), 241<sup>\*</sup>(7), 227<sup>\*</sup>(14), 216(6), 202(3),  
187<sup>\*</sup>(71), 177(9), 163(6), 150(8), 137(9),  
124(10), 121(11), 108(14), 107(73), 91(36),  
81(39), 80(34), 79(100), 69(41), 67(94),  
55(37), 54(20), 53(14), 41(77).

#### 実施例3.

4, 6, 10-ヘキサデカトリエン-1-イルアセテートの合成:

69(11), 67(11), 55(13), 43(55), 42(3), 41  
(26).

・NMR δ : ppm

0.9(3H, t), 1.1~1.5(6H, n), 1.9(3H, s), 1.7  
~2.4(10H, m), 3.9~4.1(2H, t), 5.3(2H, t),  
5.0~6.4(4H, m).

(2) 1-ブromo-4, 6, 10-ヘキサデカトリエンを原料とする場合

実施例2で得られた1-ブromo-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン186gと無水酢酸カリ200gと氷酢酸200gとを反応器に入れ、N<sub>2</sub>雰囲気下140~145℃で4時間攪拌した。反応後、純水 500mlを加えて分液し、その有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水して蒸留したところ、165gの淡黄色の透明液体が得られた(沸点160~172℃/1 mmHg)。これについてGC-M S分析をしたところ、その主成分(77%)はE, Z, Z-4, 6, 10-ヘキサデカトリエン-1-イルアセテートであり、このほかに14%のE, E, Z体と4%の他の幾何異性体を含んでいた。(発明の効果)

本発明によれば、ココアボッドポーラーモスの性フェロモンである、4,6,10-ヘキサデカトリエンルアセテートを、文献未載の新規化合物：1-ハロ-4,6,10-ヘキサデカトリエンを経て、有利に製造することができる。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁護士 山本 亮一

" " 荒井 鐘司

